



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Übersetzung der
europäischen Patentschrift

87 EP 0 351 365 B1

10 DE 689 22 938 T 2

51 Int. Cl.⁶:
C 08 G 59/40
C 08 G 14/06
C 08 G 59/68

21	Deutsches Aktenzeichen:	689 22 938.0
86	Europäisches Aktenzeichen:	89 810 501.0
86	Europäischer Anmeldetag:	3. 7. 89
87	Erstveröffentlichung durch das EPA:	17. 1. 90
87	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	7. 6. 95
47	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	2. 11. 95

30 Unionspriorität: 32 33 31
09.07.88 GB 8816412 29.04.89 GB 8909943

73 Patentinhaber:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

74 Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

72 Erfinder:
Andrews, Christopher Michael, Cambridge CB1 3DS, GB;
Bull, Christopher Hubert, Trumpington Cambridge CB2 2ND, GB;
Demmer, Christopher George, Dr., Saffron Walden Essex CB10 1TE, GB;
Rolfe, William Martin, Haverhill Suffolk CB9 7YE, GB

54 Härtbare Epoxydharzzusammensetzungen.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 22 938 T 2

DE 689 22 938 T 2

BEST AVAILABLE COPY

EP 89 810 501.0

Die Erfindung betrifft härtbare Massen, die als Klebstoffe, Versiegelungsmittel, Laminierungsharze und Überzüge verwendet werden können.

Die Verwendung von Epoxidharzen in Klebstoffen und Überzügen wird seit mehreren Jahrzehnten kommerziell praktiziert. Viele Härter für Epoxidharze reagieren bei Raumtemperatur und müssen so mit dem Epoxid kurz vor Gebrauch vermischt werden. Anderer sind im Gemisch mit dem Epoxidharz bei Raumtemperatur stabil und härten nur bei Erhitzung auf erhöhte Temperaturen. Diese Härter, die sog. "latenten Härter" oder "latenten Härtungsmittel", sind im Handel erhältlich und enthalten Dicyandiamid und Polycarbonsäurehydrazide.

Massen, die ein Epoxidharz und einen latenten Härter enthalten, benötigen im allgemeinen 15 min bis zu 1 h, um bei Temperaturen von etwa 180°C zu härten. Die Härtungszeiten können durch Einarbeitung von latenten Beschleunigern, die eine geringe Wirkung auf die Lagerstabilität bei Umgebungstemperaturen besitzen, aber die Gelierung des Gemisches innerhalb von etwa 30 min bei 120°C erlauben, verkürzt werden. Wenn beispielsweise Dicyandiamid als Härter verwendet wird, wird oft ein substituierter Phenylharnstoff, wie N-(4-Chlorphenyl)-N',N'-dimethylharnstoff, als Beschleuniger verwendet. Eine raschere Gelierung solcher Gemische kann durch Erhitzen auf eine höhere Temperatur erhalten werden, aber bei Temperaturen im Bereich von 200°C entweicht dieser Typ von Beschleuniger in Form von flüchtigen Verbindungen, was Blasenbildung in dem Härtungsgemisch verursacht. Das Vorhandensein von solchen Blasen in einer Klebfuge ist offensichtlich ein sehr ernst zu nehmender Nachteil, da jede so befallene Bindung viel schwacher ist als eine ohne Blasen gebildete. Auf ähnliche Weise könnte ein blasenhaltiges

Gemisch nicht verwendet werden, um zufriedenstellende Überzüge oder Lamine zu bilden. Es ist daher übliche Praxis, solche Gemische bei Temperaturen unter etwa 150°C zu härten, wobei die Gelierung etwa 5 min benötigt.

In einigen Abteilungen der Automobilindustrie wird gewünscht, das Punktschweißen einiger Komponenten durch eine adhäsive Bindung zu ersetzen. Um konkurrenzfähig zu dem Schweißen zu sein, wird ein Klebstoff benötigt, der innerhalb weniger Sekunden bei einer hohen Temperatur ein Gel bilden kann und der ein gehärtetes Produkt mit einer hohen Abstreiffestigkeit ergibt. Um die Geschwindigkeit der Produktionslinie aufrechtzuerhalten, ist es wesentlich, daß die aneinander zu fügenden Komponenten rasch erhitzt werden. Die Induktionserhitzung ist ein sehr rasches Erhitzungsverfahren, das innerhalb von ein paar Sekunden hohe Temperaturen ergibt. Wenn jedoch ein solches Erhitzungsverfahren verwendet wird, ist die Feinkontrolle über die Temperatur wegen der Geometrie des Zusammenbaus oft schwierig. Beschleuniger, die Blasenbildung bei einer hohen Temperatur verursachen, sind daher ungeeignet.

Epoxidharze ergeben Bindungen sehr hoher Festigkeit und würden für die Bindung von Automobilkomponenten geeignet sein, außer daß herkömmliche Formulierungen an einem oder mehreren der folgenden Nachteile leiden: unzureichende Stabilität bei Lagerung bei Umgebungstemperatur, unzureichende Härtungsgeschwindigkeit beim Erhitzen und Blasenbildung bei hohen Härtungstemperaturen.

Härtbare Epoxidharzmassen, die Dicyandiamid oder ein Polycarbonsäurehydrazid als latenten Härter und als Beschleuniger eine feste Lösung einer Stickstoffbase mit einem Siedepunkt über 130°C und ein Polymeres eines ethylenisch ungesättigten Phenols enthalten, sind in dem US-Patent 4 659 779 beschrieben. Ähnliche Massen, in denen der Be-

schleuniger eine feste Lösung einer Stickstoffbase mit einem Siedepunkt über 130°C und ein Phenolaldehydharz ist, sind in dem US-Patent 4 701 378 beschrieben. Die in den beiden US-Patenten beschriebenen Massen sind lagerstabile Formulierungen, die bei Temperaturen von 180 bis 200°C ohne Blasenbildung rasch härten. Es besteht immer noch ein Bedürfnis nach härtbaren Epoxidharzmassen, die Dicyandiamid oder ein Polycarbonsäurehydrazid als Härter enthalten, die eine verlängerte Lagerstabilität besitzen, aber die rasch bei Temperaturen von 160°C aufwärts ohne Blasenbildung härten.

Folglich betrifft die Erfindung eine härtbare Masse, umfassend

- (A) ein Epoxidharz,
- (B) als latentes Härtungsmittel für (A), Dicyandiamid oder ein Polycarbonsäurehydrazid, und
- (C) als Härtungsbeschleuniger, der als Pulver in der Masse dispergiert ist, eine Mannich-Base eines polymeren Phenols.

Geeignete Epoxidharze (A) umfassen diejenigen, die im Durchschnitt mehr als eine Glycidylgruppe pro Molekül in direkter Bindung an (ein) Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom(e) besitzen.

Als Beispiele solcher Harze können Polyglycidylester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung, die zwei oder mehrere Carbonsäuregruppen pro Molekül enthält, mit Epichlorhydrin, Glycerindichlorhydrin oder β -Methylepichlorhydrin in Gegenwart von Alkali erwähnt werden. Solche Polyglycidylester können von aliphatischen Carbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder dimerisierter oder trimerisierter Linolsäure; von cycloaliphatischen Polycarbonsäuren, wie Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure und 4-

Methylhexahydrophthalsäure; und von aromatischen Polycarbon-säuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, abgeleitet sein.

Weitere Beispiele sind Polyglycidylether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung, die mindestens zwei freie alkoholische Hydroxyl- und/oder phenolische Hydroxylgruppen pro Molekül enthält, mit dem geeigneten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder alternativ in Gegenwart eines sauren Katalysators und anschließende Behandlung mit Alkali. Diese Ether können aus acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly(oxyethylen)glykolen, Propan-1,2-diol und Poly(oxypropylen)glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly(oxytetramethylen)glykol, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Polyepichlorhydrin; aus cycloaliphatischen Alkoholen, wie Resorcit, Quinit, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)propan und 1,1-Bis-(hydroxymethyl)cyclohex-3-en; und aus Alkoholen mit aromatischen Kernen, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)anilin, hergestellt werden. Sie können auch aus einkernigen Phenolen, wie Resorcin und Hydrochinon und aus mehrkernigen Phenolen, wie Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan und Novolaken, gebildet aus Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral und Furfuraldehyd, mit Phenolen, wie Phenol selbst und Phenol, das am Ring durch Chloratome oder durch Alkylgruppen, die jeweils bis zu 9 Kohlenstoffatome enthalten, wie 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol und 4-tert.-Butylphenol, substituiert ist, hergestellt werden.

Poly-(N-glycidyl)-Verbindungen umfassen beispielsweise diejenigen, die durch Dehydrochlorierung der Reaktionspro-

dukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthalten, wie Anilin, Bis-(4-aminophenyl)methan, m-Xylylendiamin und Bis-(4-methylaminophenyl)methan; Triglycidylisocyanurat; und N,N'-Diglycidyl-derivate von cyclischen Alkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff und 1,3-Propylenharnstoff und von einem Hydantoin, wie 5,5-Dimethylhydantoin erhalten wurden.

Beispiele für Poly-(S-glycidyl)-Verbindungen sind Di-S-glycidyl-derivate von Dithiolen, wie Ethan-1,2-dithiol und Bis-(4-mercaptomethylphenyl)ether.

Epoxidharze, bei denen die Glycidylgruppen an verschiedene Arten von Heteroatomen gebunden sind, können verwendet werden, beispielsweise das 4-Aminophenol-N,N,O-Triglycidyl-derivat, der Salicylsäureglycidyletherglycidylester, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin und 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Gegebenenfalls kann ein Gemisch der Epoxidharze verwendet werden.

Bevorzugte Epoxidharze sind Flüssigkeiten und umfassen Polyglycidylether, Polyglycidylester, N,N'-Diglycidylhydantoine und Poly-(N-glycidyl)-Derivate von aromatischen Aminen. Spezifische bevorzugte Harze sind Polyglycidylether von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, von Bis-(4-hydroxyphenyl)methan, von Butan-1,4-diol oder eines Novolaks, gebildet aus Formaldehyd und Phenol, oder ein am Ring durch ein Chloratom oder durch eine Alkylkohlenwasserstoffgruppe, die 1 bis 9 Kohlenstoffatome enthält, und einen 1,2-Epoxidgehalt von mindestens 0,5 Äquivalent pro kg besitzt, substituiertes Phenol, Bis-(4-(diglycidylamino)phenyl)-methan, p-(Diglycidylamino)phenylglycidylether und Gemische aus zwei oder mehreren dieser Harze.

Das latente Härtungsmittel (B) kann Dicyandiamid oder ein Hydrazid einer Polycarbonsäure sein. Geeignete Hydrazide umfassen Dihydrazide von aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, wie Stearinsäuredihydrazid, Adipinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid, wobei die beiden zuletzt genannten bevorzugt sind.

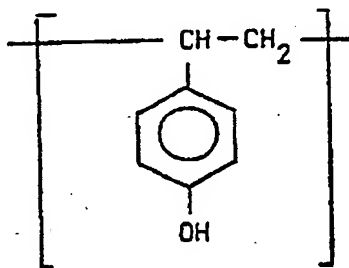
Die Mannich-Base (C), die in der Masse dispergiert ist, ist im allgemeinen ein Mannich-Reaktionsprodukt eines polymeren Phenols, eines Aldehyds und einer primären oder sekundären Amins.

Das polymere Phenol, aus dem die Mannich-Base (C) im allgemeinen hergestellt wird, besitzt mindesten drei Repe-tiereinheiten, von denen jede mindestens eine phenolische Hydroxylgruppe besitzt. Üblicherweise besitzt, basierend auf einem Additionspolymeren, das polymere Phenol ein gewichts-durchschnittliches Molekulargewicht von mindestens 500, be-vorzugt mindestens 1000. Bevorzugt umfassen solche polymeren Phenole Polymere, die Homopolymere oder Copolymere von ethy-lenisch ungesättigten Phenolen sein können.

Als Beispiel für solche Polymere ungesättigter Phenole können Homopolymere von Allyl-substituierten Phenolen, wie 2-Allylphenol und 4-Allylphenol; Homopolymere von Phenolen mit Substituenten, die eine acrylische Unsättigung enthal-ten, beispielsweise Phenole, die Reaktionsprodukte eines Säurehalogenids einer phenolische Hydroxylgruppe ent-haltenden Carbonsäure, wie Salicylsäure oder p-Hydroxy-benzoesäure mit einem Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat; Homopolymere von Vinyl- oder 1-Propenyl-substituierten Phenolen, wie o-Vinylphenol, m-Vinylphenol, p-Vinylphenol und halogenierte Derivate davon, und o-(1-Propenyl)phenol, m-(1-Propenyl)phenol, p-(1-Propenyl)phenol und halogenierte Derivate davon; Copolymere aller vorstehend genannten Phenole mit mindestens einer

anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindung, beispielsweise ein Styrol, wie Styrol selbst, α -Methylstyrol, 4-Bromstyrol und 4-Methylstyrol, ein Acrylsäureester, wie ein Alkylacrylat oder -methacrylat oder ein Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat oder ein Vinylester, wie Vinylacetat; und Gemische aus zwei oder mehreren der vorstehend genannten Homopolymeren und/oder Copolymeren, erwähnt werden. Die Additionshomopolymere und die Copolymere aus ungesättigten Phenolen können unter Verwendung herkömmlicher Polymerisationstechniken entweder aus den ungesättigten Phenolen selbst oder aus ihren Estern oder Ethern hergestellt werden. Wenn die Ester oder Ether verwendet werden, können die so entstandenen Polymere hydrolysiert werden, um die Ester- oder Ethergruppen in freie phenolische Hydroxylgruppen umzuwandeln.

Bevorzugte Polymere ethylenisch ungesättigter Phenole sind Polymere eines Vinylphenols mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens 1500. Besonders bevorzugt sind solche Vinylphenolpolymere Homopolymere mit Repetiereinheiten der Formel



I

und Copolymere mit Einheiten der Formel I zusammen mit Einheiten, die von mindestens einem Vinylmonomeren, bevorzugt Styrol, oder einem Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, wie Methylmethacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat, abgeleitet sind, wobei die Polymere ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 1500 bis 50.000, insbesondere 2000 bis 30.000, besitzen.

Andere bevorzugte polymere Phenole sind phenolische Novolakharze. Geeignete derartige Harze sind diejenigen, die aus einem Phenol hergestellt werden, das ein einkerniges Phenol, wie Phenol selbst und Alkyl-substituierte, einkernige Phenole, oder ein mehrkerniges Phenol, insbesondere ein Bisphenol, wie Bisphenol F oder Bisphenol A, und ein Aldehyd, wie Acetaldehyd, Benzaldehyd, Furfuraldehyd oder bevorzugt Formaldehyd, sein kann.

Bevorzugte Novolakharze sind Phenol-Formaldehyd-Novolakharze, bevorzugt diejenigen, die unter Verwendung eines Molverhältnisses Phenol:Formaldehyd von 1:0,5 bis 1:1, insbesondere von 1:0,7 bis 1:0,95, hergestellt wurden, und Cresol-Formaldehyd-Novolakharze, bevorzugt o-Cresol-Formaldehydharze, wobei diejenigen, die unter Verwendung eines Molverhältnisses Cresol:Formaldehyd von 1:0,9 bis 1:1,2, insbesondere von 1:1 bis 1:1,1, hergestellt wurden, bevorzugt sind.

Der Aldehyd, aus dem die Mannich-Base (C) hergestellt wird, kann ein aromatischer Aldehyd, wie Benzaldehyd, sein; er ist bevorzugt ein aliphatischer Aldehyd, wie Formaldehyd oder Acetaldehyd. Formaldehyd ist besonders bevorzugt; er kann als eine wäßrige oder eine alkoholische Lösung verwendet werden, aber er wird bevorzugt als Paraformaldehyd verwendet.

Amine, aus denen die Mannich-Base (C) hergestellt werden kann, umfassen aliphatische und heterocyclische sekundäre Amine, bevorzugt aliphatische sekundäre Amine der Formel R^1-NH-R^2 , worin R^1 und R^2 jeweils eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyl-substituierte Alkylgruppe bedeuten, wobei R^1 und R^2 bevorzugt jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatome besitzen, und heterocyclische sekundäre Amine mit 5 oder 6 Atomen im heterocyclischen Ring. Beispiele für solche Amine sind Dialkylamine, wie Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propyl-

amin, Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Di-n-amylamin, Diisoamylamin, Di-n-hexylamin und Dioctylamine; Dialkanolamine, wie Diethanolamin, Dipropanolamine und Dibutanolamine; N-Alkylalkanolamine, wie N-Methylethanolamin und N-Methylpropanolamine; und heterocyclische Amine, wie Morphin oder Piperidin. Andere Amine, aus denen die Mannich-Base (C) hergestellt werden kann, umfassen araliphatische Amine, üblicherweise primäre Amine, bevorzugt Aralkylamine, wie Benzylamin.

Besonders bevorzugte Amine, aus denen die Mannich-Base (C) hergestellt wird, sind Dimethylamin, N-Methylethanolamin, Morphin und Benzylamin.

Die Herstellung der Mannich-Base (C) durch Umsetzung des polymeren Phenols, des Aldehyds und des primären oder sekundären Amins kann unter herkömmlichen Reaktionsbedingungen einer Mannich-Reaktion durchgeführt werden. Die Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel, wie einem Alkohol oder einem Ether, bei Umgebungstemperatur und/oder erhöhter Temperatur, bevorzugt bei 15 bis 150°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids, um die Lösungsbildung bei Verwendung von Paraformaldehyd zu unterstützen, durchgeführt werden. Die Reaktanten können in Mengen eingesetzt werden, so daß das Verhältnis Aldehyd:Phenol-Äquivalente 0,2 bis 2:1, bevorzugt 0,4 bis 1,4:1, beträgt, und das Verhältnis Aldehyd:Amin-Äquivalente 0,3 bis 1,5:1, bevorzugt 0,5 bis 1:1 beträgt. Ausführliche Verfahren zur Durchführung einer Mannich-Reaktion zwischen einem Vinylphenolpolymeren, Formaldehyd und einem Amin sind in der britischen Patentbeschreibung Nr. 1 428 835 beschrieben.

Im allgemeinen wird, nachdem die Mannich-Reaktion eine gewünschte Zeit durchgeführt wurde, ein Teil des Reaktionslösungsmittels entfernt, und die Mannich-Base (C) wird durch Gießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausgefällt. Der aus-

gefällte Feststoff wird abfiltriert und getrocknet, gegebenenfalls im Dampfstrom destilliert und weiter getrocknet. Die getrocknete Mannich-Base wird im allgemeinen zu einem feinen Pulver vermahlen, z.B. einem Pulver mit einer Teilchengröße, die kleiner als 100 Mesh (0,15 mm) ist, bevor sie mit den anderen Komponenten der härtbaren Masse vermischt wird. Größere Teilchen der Mannich-Base können üblicherweise in die Masse aufgenommen werden, da das Vermischen der Komponenten der Masse zweckdienlicher Weise unter Verwendung einer herkömmlichen Mischvorrichtung, wie Walzenmühlen, durchgeführt wird, wobei das Mischen eine Verringerung der Teilchengröße bewirken kann.

Die Menge des latenten Härtungsmittels (B), das in der erfindungsgemäßen Masse verwendet wird, kann die Menge sein, die herkömmlicherweise für das spezielle Härtungsmittel und Epoxidharz verwendet wird. Solche Mengen sind einem Fachmann auf dem Gebiet der Formulierung von härtbaren Epoxidharzmassen gut bekannt. Wenn (B) Dicyandiamid ist, liegt die Menge im allgemeinen innerhalb des Bereichs von 1 bis 30, bevorzugt 3 bis 20, insbesondere 5 bis 10, Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Epoxidharzes (A). Wenn (B) ein Hydrazid einer Polycarbonsäure ist, ist die Menge im allgemeinen so, daß 0,5 bis 1,5, bevorzugt 0,8 bis 1,2, insbesondere 0,9 bis 1,1, aktive Aminowasserstoff-Äquivalente pro Epoxid-Äquivalent des Epoxidharzes (A) bereitgestellt werden.

Die Menge des Mannich-Basen-Beschleunigers (C) ist nicht kritisch, vorausgesetzt, eine effektive Menge ist vorhanden, um einen beschleunigenden Effekt zu ergeben. Im allgemeinen werden Mengen innerhalb des Bereiches von 0,1 bis 20 %, bevorzugt 1 bis 10, insbesondere 1,5 bis 7 Gew.-% Epoxidharz (A) verwendet.

Die erfindungsgemäßen Massen können Additive, wie diejenigen, die herkömmlicherweise in Epoxidharzmassen eingear-

beitet werden, enthalten, um ihre physikalischen oder chemischen Eigenschaften in dem gehärteten oder nicht-gehärteten Zustand zu verbessern. Diese umfassen beispielsweise Pigmente, Farbstoffe, Flexibilisierungsmittel, Weichmacher, Füllstoffe, thixotrope Mittel und Flammverzögerungsmittel. Geeignete polymere Materialien, die als Härtungsmittel zugesetzt werden können, umfassen Acrylsäureester von Epoxidharzen, Polyurethanpräpolymere, blockierte Polyisocyanate und elastomere Butadienpolymere.

Wie vorstehend beschrieben, sind bevorzugte Epoxidharze (A) flüssige Harze. Härtbare flüssige Massen, die solche Harze enthalten, können von nicht-gefüllten Massen niedriger Viskosität, beispielsweise Massen, die reaktive Verdünnungsmittel, beispielsweise Monoglycidylether, wie Cresylglycidylether oder einen Glycidylether eines aliphatischen C_2 - C_4 -Alkohols, wie Butan-1,4-diol, enthalten, bis zu Pasten oder Kittungen, die große Mengen an Füllstoffen oder anderen Additiven enthalten, variieren. Die erfindungsgemäßen Massen können auch in Form von Filmen oder Folien vorliegen, die durch Fasern verstärkt sein können und auf einem Träger, wie einem Glasfasergewebe, getragen sein können.

Die erfindungsgemäßen Massen können durch Erhitzen bei erhöhten Temperaturen, im allgemeinen von 120 bis 220°C, bevorzugt von 140 bis 210°C, insbesondere von 160 bis 200°C, gehärtet werden. Die Härtung kann in weniger als einer Minute, insbesondere bei höheren Temperaturen innerhalb dieser Bereiche durchgeführt werden, aber die Härtung kann fortgesetzt werden, beispielsweise bis zu 3 h, um die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Produkts zu verbessern. Wenn rasches Erhitzen benötigt wird, beispielsweise beim Verbinden oder Versiegeln von Automobilkomponenten, wird dies zweckdienlicherweise durch die Verwendung einer Induktionserhitzung erzielt.

Die härtbaren Massen können als Überzüge, Gußharze oder Laminatharze oder insbesondere als Klebstoffe oder Versiegelungsmassen verwendet werden. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Verbinden oder Versiegeln von zwei Oberflächen miteinander, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine erfindungsgemäße Masse auf eine oder beide Oberflächen aufbringt, die zwei Oberflächen unter Anbringung der Masse dazwischen aufeinander anbringt und das so erhaltene zusammengefügte Produkt erhitzt, bis die Masse gehärtet ist. Dieses Verfahren kann bei Oberflächen aus Metall, wie Stahl oder Aluminium, Kunststoffmaterialien, Glas, Reibungsmaterialien, wie Bremsbeläge und keramischen Materialien verwendet werden. Es ist besonders nützlich, wenn beide Oberflächen aus Metall sind.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, in denen die Teile und Prozentsätze auf das Gewicht bezogen sind, sofern nicht anders angegeben.

Die in den Beispielen verwendeten Beschleuniger werden wie folgt hergestellt:

Beschleuniger I

60 Teile eines Polyvinylphenols mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von 10.000 und erhältlich von Maruzen Petrochemical KK, Tokyo, Japan, unter der Bezeichnung "Maruka Lyncur-M Grade S-4" werden in 120 Teilen Methanol aufgelöst. Die Lösung wird mit einer Lösung aus 22,5 Teilen Dimethylamin in 47,5 Teilen Methanol versetzt. Die so erhaltene Lösung wird mit einer Lösung aus 14,3 Teilen Paraformaldehyd und 0,15 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 25 Teilen Methanol im Verlauf von 30 min unter Rühren versetzt, und gegebenenfalls abgekühlt, um die Temperatur des Reaktionsgemisches unter 30°C zu halten. Es wird eine weitere Stunde weitergerührt, und das

Gemisch wird dann bis zur Rückflußtemperatur (66°C) erhitzt, wobei der Rückfluß 2 h lang beibehalten wird. Die Hälfte des Methanols wird durch Destillation im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Gemisch wird auf 25°C abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und bei 45°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 5,37 Äquivalenten/kg.

Beschleuniger II

Dieser wird gemäß dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 60 Teilen eines Poly-(p-vinylphenols) mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von 2000, erhältlich von Maruzen Petrochemical KK, unter der Bezeichnung "Maruka Lyncur-M Grade S-1" anstelle von Lyncur-M Grade S-4 hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 5,14 Äquivalent/kg.

Beschleuniger III

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger II verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 11,3 Teilen Dimethylamin in 23,7 Teilen Methanol und 7,12 Teilen Paraformaldehyd und 0,1 Teil wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 23,7 Teilen Methanol anstelle der zur Herstellung von Beschleuniger II verwendeten Mengen hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 3,22 Äquivalent/kg.

Beschleuniger IV

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 60 Teilen Poly-(p-vinylphenol) mit einem gewichtsdurchschnittlichen

Molekulargewicht von 30.000, erhältlich von Maruzen Petrochemical KK, unter der Bezeichnung "Maruka Lyncur-M Grade H-3", anstelle von Maruka Lyncur-M Grade S-4, 65,3 Teilen Morpholin in 43 Teilen Methanol, anstelle von Dimethylamin in Methanol und 21,4 Teilen Paraformaldehyd und 0,22 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 37 Teilen Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 5,12 Äquivalent/kg.

Beschleuniger V

Dieser wird nach dem Verfahren, das zur Herstellung von Beschleuniger I verwendet wurde, aber unter Verwendung von 53,5 Teilen Benzylamin ohne Methanol, anstelle von Dimethylamin in Methanol und unter Verwendung von 0,12 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 3,87 Äquivalent/kg.

Beschleuniger VI

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 43,5 Teilen Morpholin in 46 Teilen Methanol, anstelle von Dimethylamin in Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 4,10 Äquivalent/kg.

Beschleuniger VII

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 28,8 Teilen eines Copolymeren aus 70 mol% p-Vinylphenol und 30 mol% Styrol mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von 3400, erhältlich von Maruzen Petrochemical KK unter der Bezeichnung CST-70 anstelle von Maruka Lyncur-M Grade S-4,

in 60 Teilen Methanol und unter Verwendung von 7,9 Teilen Dimethylamin in 16,5 Teilen Methanol und 5,0 Teilen Paraformaldehyd und 0,1 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 9 Teilen Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 4,12 Äquivalent/kg.

Beschleuniger VIII

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 33,8 Teilen Dimethylamin in 71,2 Teilen Methanol und 21,4 Teilen Paraformaldehyd und 0,24 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 37 Teilen Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 6,67 Äquivalent/kg.

Beschleuniger IX

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger IV verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 22,5 Teilen Dimethylamin in 47,5 Teilen Methanol anstelle von Morpholin in Methanol und unter Verwendung von 14,3 Teilen Paraformaldehyd und 0,17 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 47,5 Teilen Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 5,32 Äquivalent/kg.

Beschleuniger X

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger I verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 37,5 Teilen N-Methylethanolamin in 45 Teilen Methanol anstelle von Dimethylamin in Methanol hergestellt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 4,05 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XI

Eine Lösung aus 50,6 Teilen Dimethylamin in 101,2 Teilen Methanol wird zu einer Lösung aus 135 Teilen Maruka Lyncur-M Grade S-4 in 270 Teilen Methanol im Verlauf von 1 h bei 15°C gegeben. Eine Lösung aus 32 Teilen Paraformaldehyd in 56,2 Teilen Methanol wird im Verlauf 1 h zugesetzt, wobei abgekühlt wird, um das Gemisch bei 20 bis 25°C zu halten. Diese Temperatur wird eine weitere Stunde beibehalten, dann wird das Gemisch am Rückfluß 2 h lang erhitzt. Die so erhaltene Lösung wird im Vakuum auf 60°C erhitzt, um 200 Teile Methanol zu entfernen und dann mit 1000 Teilen Wasser versetzt. Das Präzipitat wird abfiltriert, getrocknet und dann im Wasserdampf destilliert, wodurch nach Trocknen 190 Teile eines Mannich-Basen-Produkts mit einem Aminstickstoffgehalt von 5,0 Äquivalent/kg erhalten werden.

Beschleuniger XII

60,3 Teile eines Novolaks, hergestellt aus Phenol und Formaldehyd, im Molverhältnis 1:0,85 und mit einem Erweichungsbereich von 70°C bis 90°C werden in 120 Teilen Methanol aufgelöst. Die Lösung wird mit einer Lösung aus 12,8 Teilen Dimethylamin in 25,6 Teilen Methanol versetzt. Die so erhaltene Lösung wird mit einer Lösung aus 8,12 Teilen Paraformaldehyd und 0,1 Teil wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 16,1 Teilen Methanol im Verlauf von 30 min unter Rühren versetzt, wobei gegebenenfalls gekühlt wird, um die Temperatur unter 30°C zu halten. Es wird eine weitere Stunde weitergerührt, und das Gemisch wird dann auf Rückflußtemperatur erhitzt, wobei der Rückfluß 2 h lang beibehalten wird. Der Hauptteil des Methanols (137 Teile) wird durch Destillation im Vakuum entfernt. 60 Teile Aceton werden dem so erhaltenen Gemisch zugesetzt, um das präzipitierte Material aufzulösen. Das Gemisch wird auf Umgebungstemperatur abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Das

ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und bei 45°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 3,20 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XIII

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger XII verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 37,5 Teilen des Novolaks, aufgelöst in 76,5 Teilen Methanol, 12 Teilen Dimethylamin, aufgelöst in 23,9 Teilen Methanol und 7,57 Teilen Paraformaldehyd und 0,11 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 15,5 Teilen Methanol, anstelle der zur Herstellung von Beschleuniger XII verwendeten Mengen hergestellt. Bei der Vakuumdestillation werden 89 Teile Methanol entfernt; 45 Teile Aceton werden zugesetzt, um das während der Destillation ausgefallene Material aufzulösen. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 4,31 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XIV

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger XII verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 72,3 Teilen eines Novolaks, hergestellt aus o-Cresol und Formaldehyd, im Molverhältnis von 1:1,05 und einem Erweichungspunkt von 102°C anstelle des Phenolformaldehyd-Novolaks, in 147 Teilen Methanol und unter Verwendung von 13,7 Teilen Dimethylamin in 27,3 Teilen Methanol und 8,59 Teilen Paraformaldehyd und 0,13 Teilen einer wäßrigen 47%igen Natriumhydroxidlösung in 19,4 Teilen Methanol, anstelle der zur Herstellung des Beschleunigers XII verwendeten Mengen hergestellt. Bei der Vakuumdestillation werden 156 Teile Methanol entfernt, und kein Material wird ausgefällt, deshalb wird kein Aceton zugesetzt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 2,42 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XV

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger XII verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 73,2 Teilen des Novolaks, aufgelöst in 142 Teilen Methanol, 30,1 Teilen Morpholin anstelle von Dimethylamin in Methanol und 9,85 Teilen Paraformaldehyd und 0,13 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 19,2 Teilen Methanol hergestellt. Bei der Vakuumdestillation werden 143 Teile Methanol entfernt, und 29 Teile Aceton werden dem Restgemisch zugesetzt, um die ausgefallene Substanz aufzulösen. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 2,94 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XVI

Dieser wird nach dem zur Herstellung von Beschleuniger XIV verwendeten Verfahren, aber unter Verwendung von 67,3 Teilen des Novolaks, aufgelöst in 132 Teilen Methanol, 24,5 Teilen Morpholin anstelle von Dimethylamin in Methanol und 8,05 Teilen Paraformaldehyd und 0,13 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 17,9 Teilen Methanol hergestellt. Bei der Vakuumdestillation werden 128 Teile Methanol entfernt, und kein Material fällt aus. So wird kein Aceton zugesetzt. Das Mannich-Basen-Produkt besitzt einen Aminstickstoffgehalt von 2,77 Äquivalent/kg.

Beschleuniger XVII

20,2 Teile eines "stark ortho-haltigen" Novolaks, hergestellt unter Verwendung des in der britischen Patentbeschreibung 615 335 beschriebenen Verfahrens aus Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis von 1:0,76 unter Verwendung von Zinkoxid als Katalysator und mit einem Erweichungspunkt von 91°C werden in 40 Teilen Methanol aufgelöst. Die Lösung wird mit einer Lösung aus 4,31 Teilen Dimethylamin in 8,62 Teilen

Methanol versetzt. Die so erhaltene Lösung wird mit einer Lösung aus 2,72 Teilen Paraformaldehyd und 0,15 Teilen wäßriger 47%iger Natriumhydroxidlösung in 5,7 Teilen Methanol im Verlauf von 30 min unter Rühren versetzt, wobei gegebenenfalls gekühlt wird, um die Temperatur unter 30°C zu halten. Es wird eine weitere Stunde weiter gerührt, und das Gemisch wird dann bis zur Rückflußtemperatur erhitzt, wobei der Rückfluß 2 h lang beibehalten wird. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 45°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiele 1 bis 6

Härtbare pastenförmige Massen werden durch Vermahlen und Sieben durch ein Sieb mit einer Maschengröße von 0,15 mm von 7,5 Teilen Dicyandiamid als Härter (Härtungsmittel) und einem der Beschleuniger I bis V und IX und Dispergieren der so erhaltenen Pulver zusammen mit 5 Teilen hochdispersem Siliciumdioxid als Füllstoff in 100 Teilen Bisphenol A-diglycidylether mit einem Epoxidgehalt von 5,2 Äquivalenten/kg hergestellt. Die Gelierzeiten der Massen bei speziellen Temperaturen werden dadurch gemessen, daß man eine Probe mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Dicke von 1 mm auf eine Oberfläche gibt, die bei der Testtemperatur gehalten wird, und die Zeit bis zum Eintreten der Gelbildung beobachtet. Die Lagerzeiten der Massen werden durch Lagern in Röhren in einem belüfteten Ofen bei 40°C bestimmt, wobei als das Ende der Lagerzeit die Zeit gilt, bei der die Masse nicht länger bei Umgebungstemperatur ausgestrichen werden kann.

Die Natur und die Menge des Beschleunigers in den Massen zusammen mit den Gelierzeiten und den Lagerzeiten der Massen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beisp.	Be- schleu- niger	Menge (Tei- le)	Gelierzzeit (min)			Lager- zeit
			140°C	160°C	180°C	
1	I	3,7	11	2,5	1,2	45 Wochen
2	II	1,9	19	3,3	0,9	10 Wochen
3	III	6,2	3	1,3	0,5	11 Wochen
4	IV	5,9	40	13	3,0	46 Tage
5	V	5,2	51	14	2,1	27 Wochen
6	IX	1,9	17	5,2	1,4	mehr als 49 Wochen

Die Massen der Beispiele 1 und 3 gelieren in 40 min bzw. 11 min bei 120°C.

Beispiele 7 bis 8

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei ein Gemisch aus 80 Teilen des Diglycidylethers, der in diesen Beispielen verwendet wurde, und 20 Teilen eines Butan-1,4-dioldiglycidylethers mit einem Epoxidgehalt von 8,8 Äquivalenten/kg anstelle von 100 Teilen des in den Beispielen 1 bis 6 verwendeten Diglycidylethers, Erhöhen der Menge an Dicyandiamid auf 8,6 Teile und Verwendung der Beschleuniger I oder VI anstelle der in diesen Beispielen verwendeten Beschleuniger verwendet werden.

Die Gelierzzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
7	I	3,7	4	1,3	0,8	11 Wochen
8	VI	4,9	38	13	1,8	11 Tage

Die Masse von Beispiel 7 geliert in 16 min bei 120°C.

Beispiele 9 bis 12

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei das in diesen Beispielen verwendete Dicyandiamid durch 23,1 Teile Adipinsäuredihydrazid ersetzt wird und einer der Beschleuniger I, VII, VIII und IX verwendet wird.

Die Gelierzzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
9	I	1,8	29	4,8	1,4	9 Wochen
10	VII	2,0	20	4,8	0,8	20 Wochen
11	VIII	1,5	24	6,1	0,9	20 Wochen
12	IX	1,9	20	4,2	0,7	20 Wochen

Beispiele 13 bis 17

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei das Dicyandiamid durch 25,2 Teile Isophthalsäuredihydrazid ersetzt wird und einer der Beschleuniger I, III, IV und X verwendet wird.

Die Gelierzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
13	I	3,7	11	2,3	0,8	9 Wochen
14	I	1,8	21	6	1,5	10 Wochen
15	IV	1,9	45	17	3,7	39 Tage
16	III	6,2	3,5	1,3	0,5	25 Tage
17	X	4,1		14	3,7	8 Wochen

Beispiele 18 bis 34

Um die in den Beispielen 1 bis 17 verwendeten Massen auf Blasenbildung zu testen, werden 60 Teile Talk den Massen zugesetzt, und die Menge an Siliciumdioxid wird auf 3 Teile verringert. Die Massen werden getestet, indem man sie in einen Vakuumofen bei 55°C gibt, um eingeschlossene Luft zu entfernen, sie in 2 mm dicken Filmen 5 min lang bei 200°C härtet, die gehärteten Filme abkühlen läßt und sie auf Blasenbildung prüft.

Um die Adhäsionsfestigkeit von Verbindungen, die unter Verwendung der Massen der Beispiele 1 bis 17 als Klebstoffe

hergestellt wurden, zu testen, werden 1 Teil Glasmikrokugeln den Massen zugesetzt, um die Dicke der Klebfuge zu kontrollieren. Die Massen werden auf entfettete, abgestrahlte, 150 mm lange, 25,4 mm breite und 1,6 mm dicke Stahlplatten aufgegeben und Überlappungsbindungen werden mit einer Überlappungsfläche von 645 mm² hergestellt. Die Härtung wird bei 200°C 5 min lang (Härtungszyklus I), bei 200°C 10 min lang (Härtungszyklus II) oder bei 180°C 10 min lang (Härtungszyklus III) durchgeführt. Nachdem man die Bindungen auf Umgebungstemperatur abkühlen lassen hat, wird die Überlappungsscherfestigkeit gemessen (Durchschnitt von drei Wiederholungen) bei einer Zuggeschwindigkeit von 7,5 mm/min.

Die Natur und die Menge des Härter (Härtungsmittel) und des Beschleunigers, die Überlappungszugfestigkeit und der Härtungszyklus dafür und die Ergebnisse des Blasentests sind in Tabelle 5 angegeben. In dieser Tabelle bedeuten DCY Dicyandiamid, AD Adipinsäuredihydrazid und ID Isophthal-säuredihydrazid. Die in den Beispielen 18 bis 34 verwendeten Epoxidharze sind diejenigen, die jeweils in den Beispielen 1 bis 17 verwendet wurden.

Tabelle 5

Beisp.	Härter & Menge (Teile)	Beschleuniger & Menge (Teile)		Här- tungs- zyklus	Über- lap- pungs- zugfe- stig- keit (MPa)	Blasen- test
18	DCY 7,5	I	3,7	II	14,6	keine Blasen
19	"	II	1,9	I	10,7	"
20	"	III	6,2	I	10,3	"

21	"	IV	5,9	II	16,1	"
22	"	V	5,2	II	15,5	"
23	"	IX	1,9	II	15,6	"
24	DCY 8,6	I	3,7	III	14,6	"
25	"	VI	4,9	I	15,4	"
26	AD 23,1	I	1,8	I	14,9	"
27	"	VII	2,0	I	14,8	"
28	"	VIII	1,5	III	14,3	"
29	"	IX	1,9	III	14,8	"
30	ID 25,2	I	3,7	I	14,6	"
31	"	I	1,8	I	14,6	"
32	"	IV	1,9	III	14,5	"
33	"	III	6,2	III	14,4	"
34	"	X	4,1	III	14,1	"

Beispiele 35 bis 36

Das Verfahren der Beispiele 7 und 8 wird wiederholt, wobei verschiedene Mengen an Beschleuniger XI anstelle der in diesen Beispielen verwendeten Beschleuniger verwendet werden, wobei zusätzlich die Gelierzeit bei 120°C bestimmt wird.

Die Gelierzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Beisp.	Beschleuniger Menge (Teile)	Gelierzeit (min)				Lagerzeit
		120°C	140°C	160°C	180°C	
35	2,0	21	8,7	2,8	0,7	30 Wochen
36	4,0	10,5	4,2	1,1	0,5	30 Wochen

Beispiel 37

Das Verfahren der Beispiele 18 bis 23 zur Messung der Klebstofffestigkeit wird wiederholt, wobei der Beschleuniger XI (4 Teile) anstelle der in diesen Beispielen verwendeten Beschleuniger verwendet wird, und bei 200°C 5 min lang gehärtet wird. Die Überlappungszugfestigkeit der erhaltenen Verbindungen beträgt 15,8 MPa.

Beispiele 38 bis 42

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei einer der Beschleuniger XII bis XVI anstelle der in diesen Beispielen verwendeten Beschleuniger verwendet wird.

Die Natur und die Menge des Beschleunigers in den Massen zusammen mit den Gelierzeiten und den Lagerzeiten der Massen sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
38	XII	3,2	9,7	2,9	0,9	mehr als 25 Wochen
39	XV	3,4		27	5,0	25 Tage
40	XIV	2,1	31	6,3	1,9	13 Wochen
41	XVI	3,6		18	4,0	5 Wochen
42	XIII	2,3	13	2,7	1,0	mehr als 24 Wochen

Beispiele 43 bis 44

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei ein Gemisch aus 80 Teilen des in diesen Beispielen verwendeten Diglycidylethers und 20 Teilen eines Butan-1,4-dioldiglycidylethers mit einem Epoxidgehalt von 8,8 Äquivalenten/kg anstelle der 100 Teile des in den Beispielen 1 bis 6 verwendeten Diglycidylethers verwendet wird, wobei die Menge an Dicyandiamid auf 8,6 Teile erhöht wird und der Beschleuniger XII oder XV verwendet wird.

Die Gelierzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
43	XII	3,2	6,3	2,3	0,7	24 Wochen
44	XV	3,4	60	13	3,3	25 Tage

Die Masse gemäß Beispiel 43 geliert in 31 min. bei 120°C.

Beispiele 45 bis 47

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei das in diesen Beispielen verwendete Dicyandiamid durch (23,1 Teile) Adipinsäuredihydrazid ersetzt wird und einer der Beschleuniger XII, XVI und XVII verwendet wird.

Die Gelierzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
45	XII	3,2	9,2	3,1	0,7	mehr als 25 Wochen
46	XVII	3,2	36	6,0	0,7	24 Wochen
47	XVI	3,6	26	6,4	1,2	5 Wochen

Beispiele 48 bis 50

Das Verfahren der Beispiele 1 bis 6 wird wiederholt, wobei das Dicyandiamid durch 25,2 Teile Isophthalsäuredihydrazid ersetzt wird und einer der Beschleuniger XII, XIV und XV verwendet wird.

Die Gelierzzeiten und die Lagerzeiten sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Beisp.	Beschleuniger	Menge (Teile)	Gelierzzeit (min)			Lagerzeit
			140°C	160°C	180°C	
48	XII	3,2	5,8	1,9	0,6	20 Wochen
49	XV	3,4	35	9,0	3,0	18 Tage
50	XIV	2,1	10	3,8	1,2	3 Wochen

Beispiele 51 bis 63

Um die in den Beispielen 38 bis 50 verwendeten Massen auf Blasenbildung zu testen, werden 60 Teile Talk den Massen zugesetzt, und die Menge an Siliciumdioxid wird auf 3 Teile verringert. Die Massen werden dadurch getestet, daß man sie in einen Vakuumofen bei 55°C unter Entfernung eingeschlossener Luft gibt, sie in 2 mm dicken Filmen 5 min lang bei 200°C härtet, die gehärteten Filme abkühlen läßt und sie auf Blasenbildung untersucht.

Um die Klebefestigkeit der unter Verwendung der Massen der Beispiele 48 bis 50 als Klebstoffe hergestellten Verbindungen zu testen, werden Glasmikrokugeln (1 Teil) den Massen zugesetzt, um die Dicke der Klebfuge zu kontrollieren. Die Massen werden auf entfettete, abgestrahlte 150 mm lange, 25,4 mm breite und 1,6 mm dicke Stahlplatten gegeben, und Überlappungsbindungen mit einer Überlappungsfläche von 645 mm² werden hergestellt. Die Härtung wird 5 min lang bei 200°C (Härtungszyklus I) oder 10 min lang bei 180°C (Härtungszyklus III) durchgeführt. Nach Abkühlenlassen der Verbindungen auf Umgebungstemperatur wird die Überlappungszugfestigkeit (Durchschnitt aus drei Wiederholungen) bei einer Zuggeschwindigkeit von 7,5 mm/min gemessen.

Die Natur und die Menge des Härters (Härtungsmittels) und des Beschleunigers, die Überlappungszugfestigkeit und der dafür verwendete Härtungszyklus und die Ergebnisse der Blasentests sind in Tabelle 11 angegeben. In dieser Tabelle bedeuten DCY Dicyandiamid, AD Adipinsäuredihydrazid und ID Isophthalsäuredihydrazid. Die in den Beispielen 51 bis 63 verwendeten Epoxidharze sind diejenigen, die jeweils in den Beispielen 38 bis 50 verwendet wurden.

Tabelle 11

Beisp.	Härter & Menge (Teile)	Beschleuniger & Menge (Teile)		Här- tungs- zyklus	Über- lap- pungs- zugfe- stig- keit (MPa)	Blasen- test
51	DCY 7,5	XII	3,2	III	14,5	keine Blasen
52	"	XV	3,4	I	14,4	"
53	"	XIV	2,1	III	15,0	"
54	"	XVI	3,6	I	7,8	"
55	"	XIII	2,3	III	16,7	"
56	DCY 8,6	XII	3,2	III	15,0	"
57	"	XV	3,4	I	12,8	"
58	AD 23,1	XII	3,2	III	8,0	"
59	"	XVII	3,2	I	11,2	"
60	"	XVI	3,6	III	10,4	"
61	ID 25,2	XII	3,2	III	8,9	"
62	"	XV	3,4	I	10,6	"
63	"	XIV	2,1	III	12,0	"

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Härtbare Masse, umfassend
 - (A) ein Epoxidharz,
 - (B) als latentes Härtungsmittel für (A) Dicyandiamid oder ein Polycarbonsäurehydrazid, und
 - (C) als Härtungsbeschleuniger, der als Pulver in der Masse dispergiert ist, eine Mannich-Base eines polymeren Phenols.
2. Masse nach Anspruch 1, worin das Epoxidharz (A) eine Flüssigkeit ist und ein Polyglycidylether, ein Polyglycidylester, ein N,N'-Diglycidylhydantoin oder ein Poly-(N-glycidyl)-Derivat eines aromatischen Amins ist.
3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, worin die Mannich-Base (C) ein Mannich-Reaktionsprodukt eines polymeren Phenols, eines Aldehyds und eines primären oder sekundären Amins ist.
4. Masse nach einem der vorausgehenden Ansprüche, worin das polymere Phenol mindestens drei Repetiereinheiten, die jeweils mindestens eine phenolische Hydroxylgruppe enthalten, besitzt.
5. Masse nach einem der vorausgehenden Ansprüche, worin das polymere Phenol ein Polymeres eines ethylenisch ungesättigten Phenols ist.
6. Masse nach Anspruch 5, worin das polymere Phenol ein Polymeres eines Vinylphenols mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von mindestens 1500 ist.

7. Masse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das polymere Phenol ein phenolisches Novolakharz ist.

8. Masse nach Anspruch 7, worin das polymere Phenol ein Phenol-Formaldehyd-Novolakharz oder Cresol-Formaldehyd-Novolakharz ist.

9. Masse nach einer der Ansprüche 3 bis 8, worin der Aldehyd, aus dem die Mannich-Base (C) hergestellt wird, ein aliphatischer Aldehyd ist.

10. Masse nach Anspruch 9, worin der aliphatische Aldehyd Formaldehyd ist.

11. Masse nach einem der Ansprüche 3 bis 10, worin das Amin, aus dem die Mannich-Base (C) hergestellt wird, ein aliphatisches oder heterocyclisches sekundäres Amin oder ein araliphatisches Amin ist.

12. Masse nach Anspruch 11, worin das Amin ein aliphatisches sekundäres Amin der Formel R^1-NH-R^2 ist, worin R^1 und R^2 jeweils einen Alkylrest oder einen hydroxyl-substituierten Alkylrest, ein heterocyclisches sekundäres Amin mit 5 oder 6 Atomen in dem heterocyclischen Ring oder ein Aralkylamin bedeuten.

13. Masse nach Anspruch 12, worin das Amin Dimethylamin, N-Methylethanolamin, Morpholin oder Benzylamin ist.

14. Masse nach einem der vorausgehenden Ansprüche, worin der Beschleuniger (C) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-% des Epoxidharzes (A) vorhanden ist.

15. Verfahren zum Verbinden oder Versiegeln von zwei Oberflächen miteinander, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , d a ß man eine Masse nach einem der An-

sprüche 1 bis 14 auf eine oder beide Oberflächen gibt, die beiden Oberflächen unter Anbringen der Masse dazwischen zusammenfügt und das so erhaltene Gefüge bis zum Härten der Masse erhitzt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)